



Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

(12) FASCICULE DU BREVET A5



619 321

(21) Numéro de la demande: 8183/76

(73) Titulaire(s):
Amerace Corporation, New York/NY (US)

(22) Date de dépôt: 25.06.1976

(72) Inventeur(s):
Bruce S. Goldberg, Clifton/NJ (US)

(24) Brevet délivré le: 15.09.1980

(74) Mandataire:
E. Blum & Co., Zürich

(45) Fascicule du brevet
publié le: 15.09.1980

(54) Procédé de fabrication d'un séparateur microporeux pour accumulateurs.

(57) Le séparateur microporeux pour batteries est fabriqué de façon suivante: On forme d'abord un lot de départ ("masterbatch") en mélangeant à température ambiante et à faible cisaillement, un liant thermoplastique comme le chlorure de polyvinyle, avec un plastifiant tel que le phtalate ou adipate de dioctyle. On ajoute, toujours aux conditions mentionnées, une charge minérale, par exemple la silice, un solvant (cyclohexanone) et un non-solvant (l'eau). Le mélange est extrudé et calandré, et la feuille obtenue est passée dans un bain d'eau où on enlève le solvant de la feuille. Celle-ci est ensuite séchée pour enlever le non-solvant et l'eau du bain.

Le séparateur ainsi obtenu présente des micropores, est mouillable, a une résistance électrique $< 0,01 \Omega/cm^2$, un allongement $> 40\%$, un diamètre de pores d'environ 1μ et une résistance à la traction $> 10,5 \text{ kg/cm}^2$.

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'un séparateur microporeux pour accumulateur à partir d'une composition comprenant entre 10 et 16% d'un liant thermoplastique résineux, entre 4 et 10% d'un plastifiant, entre 19 et 23% d'une charge minérale, entre 26 et 32% d'un solvant, et entre 28 et 34% d'un non-solvant, les pourcentages se rapportant au poids total de la composition, caractérisé en ce qu'on forme d'abord une charge de départ en mélangeant le liant et le plastifiant, ensuite on obtient un mélange apte à être extrudé par l'addition de la charge minérale, du solvant et du non-solvant à la charge de départ, on extrude ce mélange pour produire un article en forme de feuille, on fait passer cet article à travers un milieu d'extraction pour enlever le solvant uniquement, et on sèche finalement l'article pour enlever seulement le milieu d'extraction et le non-solvant.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les composants de la charge de départ sont mélangés sous faible cisaillement et sans apport de chaleur.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que les composants du mélange à extruder sont mélangés sous faible cisaillement et sans apport de chaleur.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'extrudat est calandré pour former l'article en forme de feuille.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que les étapes de mélange à faible cisaillement se font à température ambiante, l'étape d'extrusion entre 27 et 70° C à une contre-compression effective comprise entre 14 et 21 kg/cm², et que le milieu d'extraction est un bain d'eau maintenu à une température entre 50 et 93° C.

6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise comme plastifiant le phtalate ou l'adipate de diocyle.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le liant résineux thermoplastique est une résine de chlorure de polyvinyle, la charge minérale est de la silice, le solvant est du cyclohexanone, et le non-solvant est de l'eau.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le chlorure de polyvinyle est un homopolymère gamma en quantité comprise entre 11 et 12%, le plastifiant est du phtalate de diocyle en quantité comprise entre 6 et 7%, la silice est présente en quantité comprise entre 22 et 23%, le cyclohexanone est présent en quantité comprise entre 27 et 28%, et l'eau est présente à raison de 31 à 33%, ces pourcentages se rapportant au poids total de la composition.

9. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le chlorure de polyvinyle est un homopolymère gamma en quantité de 11 à 12%, le plastifiant est de l'adipate de diocyle en quantité de 4,5 à 5,5%, la silice est présente à raison de 22 à 23%, le cyclohexanone est présent à raison de 26 à 30%, et l'eau est présente à raison de 31 à 33%, ces pourcentages se rapportant au poids total de la composition.

10. Séparateur nicro-poreux et souple comprenant une matrice de résine plastifiée et une charge minérale, obtenu par le procédé selon la revendication 1, ledit article comprenant un réseau de pores formé dans la matrice de résine plastifiée entre particules de charge minérale et la matrice, entre les particules adjacentes de la charge minérale et dans la matrice elle-même, la feuille ayant une résistance électrique inférieure à 0,01 ohm/cm² et un allongement supérieur à 40%.

11. Séparateur selon la revendication 10, où le diamètre moyen de pores est d'environ 1 micron.

12. Séparateur selon la revendication 10, caractérisé en ce que sa résistance à la traction est supérieure à 10,5 kg/cm².

Cette invention concerne un procédé de fabrication de séparateurs en feuilles de matière plastique, microporeuses et

souples que l'on utilise comme séparateurs entre les plaques des accumulateurs électriques.

Comme on le sait dans la technique, un séparateur pour accumulateur doit être poreux pour permettre le passage des ions entre les plaques ainsi que la libre diffusion de l'acide. En outre, le séparateur pour accumulateur doit être résistant à l'attaque des acides et à l'oxydation électrochimique et il doit également être résistant et durable. Plus particulièrement, il est très indiqué que le séparateur soit suffisamment souple pour résister à la formation des craquelures pendant son montage car même des petites craquelures si on les laisse se propager pendant l'utilisation de l'accumulateur pourraient entraîner une défaillance prémature de l'accumulateur. En outre, le séparateur doit être naturellement hydrophile car de tels séparateurs pour accumulateur ne nécessitent pas l'addition d'un agent mouillant.

Comme décrit par exemple dans les brevets des E.U.A. de Witt N° 2 772 322 et de Selsor et al. N° 3 696 061, on sait dans la technique fabriquer des séparateurs pour accumulateur à partir de compositions comprenant un mélange d'une résine plastique, d'une charge minérale et d'un solvant, de façon à produire une feuille semirigide et microporeuse.

Des essais ont été faits pour modifier ces séparateurs à base de matière plastique de la technique antérieure pour augmenter leur souplesse et éviter ainsi la formation de craquelures pendant leur montage et leur manutention, en ajoutant des plastifiants à la composition que l'on traite.

On a cependant trouvé que la simple addition de plastifiants à ces compositions donne des séparateurs ayant des propriétés physiques nettement inférieures, et en particulier des propriétés électrochimiques nettement inférieures quand on les compare aux séparateurs non plastifiés. On a observé de manière spécifique que lorsque l'on ajoute des plastifiants à ces compositions la résistance électrique du séparateur pour accumulateur augmente alors que la résistance aux acides du séparateur résultant diminue.

En raison de ce qui précède, c'est un but essentiel de la présente invention de fournir un procédé de fabrication d'un séparateur pour accumulateur, microporeux, à base de matière plastique et souple, résistant à la formation de craquelures, ayant de bonnes propriétés électriques et de bonnes propriétés de résistance et qui résiste à l'attaque par les acides et à l'oxydation par les produits électrochimiques, et qui en outre est normalement hydrophile et se mouille facilement sans nécessiter l'addition d'un agent mouillant, dans lequel le plastifiant n'est pas éliminé par lessivage pendant le traitement ou l'utilisation, et qui est moins sujet aux défaillances prématuées que les séparateurs pour accumulateur utilisés jusqu'à présent.

Le procédé selon la présente invention est défini dans la revendication indépendante 1. Ce procédé peut être en pratique réalisé comme suit:

Le travail consiste:

a) A combiner, à la température ambiante dans un mélangeur à faible cisaillement, le liant qui est une résine thermoplastique et le plastifiant dans les quantités indiquées précédemment;

b) A ajouter audit mélange la charge minérale, le solvant et le non-solvant, également dans les quantités précédentes;

c) A mélanger lesdits ingrédients jusqu'à ce que toutes les parties constitutives soient uniformément dispersées;

d) A extruder ou à calandrer ladite composition pour former un article en feuilles, microporeux et souple;

e) A faire passer ledit article dans un bain d'extraction, et

f) A sécher ledit article.

La composition qui est décrite ici et qui peut être transformée en un séparateur pour accumulateur, microporeux, à base

de matière plastique et souple, se compose des ingrédients essentiels suivants:

- a) un liant qui est une résine thermoplastique;
- b) un solvant qui sert à solubiliser le liant de résine thermoplastique;
- c) une charge minérale comme la silice;
- d) un non-solvant comme l'eau, et
- e) un plastifiant.

Le liant, qui est une résine thermoplastique, que l'on utilise est de préférence un liant de résine de chlorure de vinyle du type «EP» («easy processing») c'est à dire facile à traiter, qui est poreux et très absorbant. Ce liant de résine thermoplastique peut être un homopolymère de chlorure de vinyle gamma non plastifié ou un copolymère de chlorure de vinyle mélangé à une petite quantité (moins d'environ 15%) d'un monomère éthylique comme, par exemple, l'acétate de vinyle, le chlorure de vinylidène, le propylène d'éthylène. Une résine thermoplastique particulièrement préférée comme liant est l'homopolymère de chlorure de vinyle gamma vendu par la Continental Oil Company sous la marque de fabrique Conco 5385 bien que l'on ait obtenu de bons résultats avec les homopolymères de chlorure de vinyle gamma vendus par la B.F. Goodrich Company sous la marque de fabrique Geon 103 EP et par Solyve & Cie S.A. de Belgique sous la marque Solvic 229. En outre, on peut utiliser d'autres résines thermoplastiques comme liants, si quand on les mélange à un solvant, elles se transforment en une masse semi-plastifiée pâteuse pour un traitement facile et si par élimination du solvant elles sont «déplastifiées». En outre, la résine thermoplastique choisie comme liant doit être chimiquement et physiquement stable dans les conditions dans lesquelles elle doit être utilisée.

La résine thermoplastique utilisée comme liant doit représenter 10% à 16% du poids de la composition totale, l'intervalle compris entre 11% et 15% étant préféré. On obtient des résultats particulièrement bons quand la quantité de résine thermoplastique représente entre 11% et 12% du poids de la composition totale et de ce fait on préfère nettement cet intervalle.

La charge minérale peut être un solide minéral pouvant retenir 30 parties d'eau ou d'une autre matière volatile pour 100 parties de matière non volatile et doit pouvoir libérer la matière volatile par chauffage à une température inférieure au point de décomposition de la résine thermoplastique. Bien que l'on puisse utiliser une quelconque charge satisfaisant ces exigences, on préfère un hydrogel de silice ou une silice hydratée précipitée. La silice hydratée précipitée est particulièrement préférée et on peut se la procurer, par exemple, chez PPG Corporation sous la marque de fabrique Hi Sil 233 ou chez Chemische Fabrik Hoechst d'Allemagne sous la marque de fabrique KS-300.

La charge minérale doit représenter entre 19% et 23% du poids de la composition totale, l'intervalle compris entre 20% et 23% du poids de la composition totale étant préféré. Quand la quantité de charge minérale est comprise entre 22% et 23%, on produit un article ayant des propriétés physiques et électrochimiques particulièrement bonnes et de ce fait on préfère nettement cet intervalle.

Le solvant utilisé, de préférence un solvant organique, doit avoir une action de solvatation sur le liant résineux thermoplastique et doit pouvoir être absorbé par la charge. Bien que l'on puisse utiliser des solvants organiques comme, par exemple, l'acétone, l'éther, le diméthylformamide, l'orthochlorobenzène, le tétrahydrofurane et certaines cétones, on préfère la cyclohexanone car elle solubilise le chlorure de polyvinyle et n'est que peu soluble dans l'eau.

Le solvant utilisé, de préférence la cyclohexanone, est employé en quantité comprise entre 26% et 32% du poids de composition totale, d'intervalle compris entre 26% et 30%

étant préféré. On obtient des résultats particulièrement bons quand la quantité de solvant constitue entre 27% et 28% du poids de la composition totale.

Le non-solvant, de préférence l'eau, représente entre 28% et 34% du poids de la composition totale, l'intervalle compris entre 29% et 33% étant préféré. On a trouvé qu'une quantité de non-solvant comprise entre 31% et 33% du poids totale de la composition donne des propriétés physiques particulièrement bonnes et l'on préfère donc l'utiliser selon cet intervalle.

Le plastifiant choisi doit normalement être compatible avec le système et ainsi, quand on le mélange avec les compositions mentionnées précédemment, doit pouvoir améliorer les propriétés d'allongement de l'article résultant sans nuire aux propriétés physiques comme la résistance électrique et la résistance à l'attaque par les acides ou la résistance à l'oxydation par les produits électrochimiques. A cet égard, tout plastifiant monomère ou polymère qui atteint ces objectifs sera acceptable. Ceci comprendrait les plastifiants monomères comme, par exemple, le sébaçate de diocyle, ainsi que les plastifiants polymères comme, par exemple, le polyéthylène chloré élastomère. L'utilisation d'un plastifiant monomère, et en particulier du phthalate de diocyle et de l'adipate de diocyle, est préférée. On a trouvé que des articles fabriqués à partir de compositions contenant l'un ou l'autre de ces deux plastifiants monomères possèdent d'excellentes propriétés physiques et électrochimiques.

Le plastifiant doit constituer entre 4% et 10% du poids de la composition totale, l'intervalle compris entre 4% et 8% étant préféré. On observe des propriétés physiques particulièrement bonnes dans l'article résultant lorsque l'on utilise le phthalate de diocyle en quantité comprise entre 6% et 7% du poids de la composition totale, et de ce fait lorsque le phthalate de diocyle est le plastifiant, cet intervalle est nettement préféré. Quand cependant le plastifiant est l'adipate de diocyle, on préfère nettement un intervalle compris entre 4,5% et 5,5%.

En plus des ingrédients précédents, il est évident pour l'homme de l'art que l'on peut utiliser divers autres ingrédients qui ne modifient pas la nature essentielle du produit résultant. En fait, de nombreux ingrédients de ce type peuvent être introduits dans le but d'améliorer d'autres propriétés ou dans le but d'améliorer l'acceptation des produits sur le plan industriel. Les ingrédients types comprennent, mais ne leur sont pas limités, des ingrédients modifiants ou stabilisants, par exemple, le noir de charbon et le stéarate de plomb.

Une caractéristique importante de la présente invention est la manière selon laquelle on combine les ingrédients pour former la composition permettant de fabriquer un article comme un séparateur pour accumulateur microporeux, à base de matière plastique et souple, par exemple:

Lorsque l'on combine les ingrédients sus-mentionnés dans les quantités et intervalles spécifiés, on a trouvé que les modes opératoires décrits dans le brevet des E.U.A. N° 3 696 061 (sus-mentionné) peuvent être utilisés avec certaines modifications. Le brevet des E.U.A. N° 3 696 061 appartenant à la titulaire est cité ici à titre de référence.

On prépare d'abord un lot de départ («masterbatch») du liant résineux thermoplastique et du plastifiant, en mélangeant par exemple à sec à la température ambiante les parties constitutives dans un malaxeur à solides à faible cisaillement, comme par exemple un malaxeur «liquides/solides» d'intensité élevée de Patterson-Kelley, pendant environ 20 minutes. Ceci peut se différencier du procédé utilisé jusqu'à présent où l'on employait un malaxeur à cisaillement élevé, par exemple un malaxeur Henschel. En outre, dans les procédés utilisés jusqu'à présent, on mélange le liant résineux thermoplastique avec le plastifiant en présence de chaleur pour permettre une meilleure absorption du plastifiant dans le liant résineux thermoplastique. Le malaxeur «Liquides/Solides» d'intensité élevée Patterson-Kel-

l'ay a une section en V que l'on préfère, bien qu'il soit admis que l'on puisse utiliser dans ce but d'autres dispositifs de malaxage. Plus on place une partie aliquote de ce lot de départ qui est sous forme de poudre humide dans un malaxeur propre et on ajoute la charge minérale en quantité prescrite. Puis on mélange tout le mélange, qui ressemble alors à une poudre sèche, jusqu'à ce que tous les ingrédients soient uniformément dispersés.

On ajoute ensuite la quantité prescrite de solvant organique. La vitesse à laquelle on ajoute le solvant a cependant une certaine importance car la vitesse d'absorption maximale du solvant par la charge minérale ne doit généralement pas être dépassée sinon une partie de la résine thermoplastique ne sera pas solubilisée.

On ajoute ensuite la quantité prescrite de non-solvant (par exemple de l'eau) habituellement à une vitesse inférieure à la vitesse d'absorption maximale de la silice chargée de solvant. La composition résultante est alors sous forme d'une poudre fluide, humide et stable.

Pour transformer cette composition en un article utilisable comme, par exemple, un séparateur pour accumulateur micro-poreux, à base de plastique et souple, on introduit la composition dans une extrudeuse, de préférence ayant une structure à vis verticale, où la poudre fluide est transformée en un mélange pâteux, formée par une matrice feuillagène et calandréée en une feuille continue.

Les températures d'extrusion peuvent aller de 27° C à 70° C, un intervalle plus étroit compris entre 45° C et 55° C étant préféré. La température de la filière peut être comprise entre 27° C et 70° C. La contrepression de l'extrudeuse peut être comprise entre 14 kg/cm² effectifs et 35 kg/cm² effectifs, un³⁰ intervalle de pression compris entre 14 et 21 kg/cm² effectifs étant préféré. On peut évidemment utiliser d'autres extrudeuses.

On pratique, la masse pâteuse formée dans l'extrudeuse passe ensuite à travers un tamis d'environ 420 microns et une matrice feuillagène avant de pénétrer dans une calandre démultipliée qui est maintenue à une température comprise entre 4° C et 16° C, de préférence entre 4° C et 8° C. La filière est accrochée dans la calandre pour éviter l'évaporation. La calandre utilisée est une calandre de 80 cm comportant de préférence des rouleaux à modèle de séparateurs. La composition, maintenant sous forme de feuilles, est ensuite portée par un tamis de transport et passe dans un bain d'extraction d'eau dont la température est normalement maintenue entre 50° C et 93° C bien que l'on préfère un intervalle plus étroit compris entre 70° C et 80° C. La feuille reste dans le bain jusqu'à ce que le solvant soit éliminé puis elle est séchée par des moyens classiques. La température de séchage ne doit généralement pas dépasser 135° C et l'on préfère une température d'environ 108° C.

On verra que l'article résultant, après avoir éliminé au cours du traitement le solvant et le non-solvant, comprend un liant résineux thermoplastique plastifié de façon appropriée et formant une matrice, dans laquelle sont réparties des particules de charge minérales. Un réseau de microvides ou micropores est présent dans l'article, et est formé entre les particules adjacentes de charges dispersées, entre les différentes particules de charges et la matrice ainsi que dans la matrice elle-même. Ces microvides ou micro-pores n'ont pas une dimension uniforme, et elle est généralement comprise entre 0,01 micron et 100 microns, et ces micro-pores ont un diamètre de pore moyen typique d'environ 1 micron, comme on le détermine par porosimétrie par la méthode bien connue de pénétration de mercure la porosité de l'article résultant quand on la mesure dans l'alcool est comprise entre 50% et 75%.

L'article résultant possède des propriétés physiques qui le rendent idéal pour son application comme séparateur d'accumu-

lateur. En particulier, non seulement l'article résultant est très poreux en ayant une porosité totale environ d'au moins 50% quand on la mesure dans l'alcool, mais il est à la fois résistant et souple, comme le montre sa résistance à la tension qui est généralement supérieure à 14 kg/cm² et son allongement qui est généralement supérieur à 40%. En outre, sa résistance électrique, qui est une caractéristique d'importance très grande quand il s'agit de séparateurs pour accumulateurs, n'est généralement pas supérieure à 0,010 ohm/cm² et est normalement inférieure à 0,006 ohm/cm². Quand l'épaisseur de l'article résultant est réduite à environ 0,6 mm, par exemple, la résistance électrique diminue encore jusqu'à environ 0,003 ohm/cm².

Les exemples suivants permettent d'illustrer certains modes de réalisations préférées de la présente composition et du précédent procédé.

Exemple 1

Pour illustrer la préparation d'une composition transformable en article utilisable comme, par exemple, un séparateur pour accumulateur micro-poreux à base de matière plastique et flexible, selon les principes de cette invention, on prépare une composition qui comprend un plastifiant comme l'une de ses parties constitutives, selon un rapport de 60 parties de plastifiant pour 100 parties de liant résineux thermoplastique. Cette composition comprend les ingrédients suivants, les quantités respectives étant données en pourcentage pondéral du poids total de la composition.

Ingrédients	pourcentage en poids
Conoco 5385, homopolymère de chlorure de vinyle gamma	11,17%
Phtalate de diocyle	6,67%
Hi Sil 233, charge, silice hydratée précipitée	22,20%
Cyclohexanone	27,76%
Eau	32,20%
Noir de charbon	0,001%

On prépare la composition en mélangeant d'abord à sec dans un malaxeur «liquides/solides» d'intensité élevée Patterson-Kelley, le Conoco 5385 avec le phtalate de diocyle pour former un lot de départ puis on ajoute Hi Sil 233 puis la cyclohexanone, l'eau et le noir de charbon.

Puis on introduit la composition résultante dans une extrudeuse Aragon verticale avec une vis en acier inoxydable ayant un rapport de compression d'environ 1,4/1. On extrude la composition à une température d'environ 50° C et à une pression d'environ 17,5 kg/cm² effectifs. On utilise une calandre de 80 cm avec un cylindre supérieure de calandre à dessin de séparateur pour produire une feuille de dessin de séparateur d'une épaisseur d'environ 2,5 mm. Puis on fait passer la feuille résultante dans une cuve d'extraction d'eau dans laquelle on maintient la température de l'eau à environ 70° C puis on la séche dans une sécheuse à air à une température de l'air d'environ 109° C.

L'article fabriqué résultant, dans ce cas un séparateur pour accumulateur micro-poreux et souple, a les propriétés physiques suivantes:

Résistance à la traction	14,7 kg/cm ²
Allongement	65%
Résistance Mullen	4,48 kg/cm ²
Résistance électrique	0,00835 Ω/cm ²
Porosité totale (technique de pénétration du mercure)	1,04 ml/g
Diamètre moyen des pores	0,085 μ
% de pores > 20 μ	2,5%

Parmi les essais effectués, les données de résistance à la traction, d'allongement et de résistance Mullen indiquent que l'article résultant est suffisamment résistant et souple pour supporter tous dommages se produisant pendant le montage et son utilisation.

Les données de résistance électrique et de porosité montrent qu'il s'agit d'un produit ayant une faible dimension de pores qui possède d'excellentes propriétés electrochimiques. Pour une utilisation comme séparateur d'accumulateur, la résistance électrique doit être aussi faible que possible, de préférence inférieure à environ 0,01 ohms/cm². La résistance électrique du produit résultant qui est de 0,0083 ohms/cm² est donc plus que suffisante. De plus, les données concernant la dimension des pores et la porosité totale indiquent que la taille des pores et leur distribution est dans la gamme correspondant aux produits micro-poreux, l'article résultant est très poreux. On préfère un diamètre moyen de pores de 1 micro ou moins. En outre, ces données indiquent que pratiquement pas de plastifiant est éliminé par lessivage pendant la transformation. Le produit résultant est hydrophile et présente une bonne résistance aux acides.

Exemple 2

Pour démontrer les effets de la mise en œuvre de la présente invention avec un faible rapport de plastifiant à la résine thermoplastique, on répète le même mode opératoire que celui de l'exemple 1, avec les ingrédients suivants selon le pourcentage suivant, le rapport du plastifiant à la résine thermoplastique étant de 50 parties de plastifiant pour 100 parties de résine:

Ingrédients	pourcentage en poids
Conoco 5385, homopolymère de chlorure de vinyle gamma	10,98%
Phtalate de diocyle	5,49%
Hi Sil 233, charge, silice hydratée précipitée	21,97%
Cyclohexanone	28,61%
Eau	32,95%
Noir de charbon	0,001%

On fabrique la composition résultante pour obtenir un article utilisable comme, par exemple, un séparateur pour accumulateur micro-poreux et souple, de la même manière que dans l'exemple 1 et l'article résultant a les propriétés physiques suivantes:

Résistance à la traction	15,3 kg/cm ²
Allongement	54%
Résistance Mullen	3,7 kg/cm ²
Résistance électrique	0,0063 Ω/cm ²
Porosité totale (essai de pénétration de mercure)	0,99 ml/g
Diamètre moyen des pores	0,095 μ
% de pores > 20 μ	2,5%

Les résultats de ces essais physiques montrent qu'il s'agit d'un produit dont les propriétés sont essentiellement similaires à celles de la composition de l'exemple 1, bien que la valeur de l'allongement reflète le fait que l'article résultant est quelque peu moins flexible que l'article de l'exemple 1 et qu'il a une résistance électrique légèrement supérieure. Cependant l'article résultant est un séparateur pour accumulateur, micro-poreux, à base de matière plastique et souple, acceptable commercialement.

Exemple 3

Pour illustrer la préparation d'une composition selon la présente invention, dans laquelle on utilise différents types de

résines thermoplastiques et de charges minérales, bien qu'en utilisant le même rapport de résine au plastifiant que dans l'exemple 2, on répète le mode opératoire décrit dans l'exemple 1 avec les ingrédients suivants dans les pourcentages suivants:

Ingrédients	Pourcentage en poids
Solvic 229 homopolymère de chlorure de vinyle	14,23%
Phtalate de diocyle	7,11%
KS 300, charge, silice hydratée précipitée	19,96%
Cyclohexanone	28,22%
Eau	30,48%
Noir de charbon	0,001%

On fabrique à partir de la composition résultante un article utilisable, comme par exemple, un séparateur pour accumulateur micro-poreux et souple, de la même manière que dans l'exemple 1, et l'article résultant a les propriétés physiques suivantes:

Résistance à la traction	20,3 kg/cm ²
Allongement	57%
Résistance Mullen	4,76 kg/cm ²
Résistance électrique	0,0069 Ω/cm ²
Porosité totale (essai de pénétration de mercure)	0,87 ml/g
Diamètre moyen des pores	0,11 μ
% de pores > 20 μ	3,5%

Si l'on compare les données physiques de cet article à celles de l'article produit dans l'exemple 1, on voit que la résistance à la traction de l'article est supérieure à celle de l'article de l'exemple 1 bien que son allongement soit inférieur, ce qui indique un produit plus résistant mais moins flexible. La résistance électrique de l'article est inférieure à la résistance électrique de l'article de l'exemple 1. En outre, la porosité de l'article est inférieure à la porosité de l'article de l'exemple 1 bien que la dimension des pores soit généralement plus grande.

Exemple 4

Pour illustrer la préparation d'une composition suivant la présent invention dans laquelle on change le type de plastifiant, on répète le mode opératoire de l'exemple 1 en choisissant l'adipate de diocyle comme plastifiant et en l'utilisant à raison de 50 parties de plastifiant pour 100 parties de résine. En outre, on utilise une résine thermoplastique différente. On utilise les ingrédients suivants dans les pourcentages suivants:

Ingrédients	Pourcentage en poids
Geon 103EPF 10, résine thermoplastique	11,01%
Adipate de diocyle	4,96%
Hi Sil 233, charge, silice hydratée précipitée	22,03%
Cyclohexanone	29,52%
Eau	32,48%
Noir de charbon	0,001%

On prépare à partir de la composition résultante un article utilisable comme par exemple un séparateur pour accumulateur micro-poreux et souple, de la même manière que dans l'exemple 1 et l'article résultant a les propriétés physiques suivantes:

619 321

Résistance à la traction	13,1 kg/cm ²
Allongement	62%
Résistance Mullen	4,2 kg/cm ²
Résistance électrique	0,0047 Ω/cm ²
Porosité totale (essai de pénétration de mercure)	0,07 ml/g
% de pores > 20 μ	1,3%

6

Les données physiques montrent que l'utilisation de l'adipate de diocyle comme plastifiant produit un article dont les propriétés physiques et électrochimiques sont similaires à celles de l'article de l'exemple 1 où l'on utilise comme plastifiant le phtalate de diocyle.